



PCT/EP200 41 081756

EP04/51256
EPO - DG 1

SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
CONFÉDÉRATION SUISSE
CONFEDERAZIONE SVIZZERA

09. 08. 2004

(78)

Bescheinigung

Die beiliegenden Akten stimmen mit den ursprünglichen technischen Unterlagen des auf der nächsten Seite bezeichneten Patentgesuches für die Schweiz und Liechtenstein überein. Die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein bilden ein einheitliches Schutzgebiet. Der Schutz kann deshalb nur für beide Länder gemeinsam beantragt werden.

REC'D 17 AUG 2004

Attestation

WIPO PCT

Les documents ci-joints sont conformes aux pièces techniques originales de la demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein spécifiée à la page suivante. La Suisse et la Principauté de Liechtenstein constituent un territoire unitaire de protection. La protection ne peut donc être revendiquée que pour l'ensemble des deux Etats.

Attestazione

I documenti allegati sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto per la Svizzera e il Liechtenstein specificata nella pagina seguente. La Svizzera e il Principato di Liechtenstein formano un unico territorio di protezione. La protezione può dunque essere rivendicata solamente per l'insieme dei due Stati.

Bern, 1. MRZ. 2004

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Eidgenössisches Institut für Geistiges Eigentum
Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle
Istituto Federale della Proprietà Intellettuale

Patentverfahren
Administration des brevets
Amministrazione dei brevetti

H. Jenni
Heinz Jenni



Hinterlegungsbescheinigung zum Patentgesuch Nr. 01137/03 (Art. 46 Abs. 5 PatV)

Das Eidgenössische Institut für Geistiges Eigentum bescheinigt den Eingang des unten näher bezeichneten schweizerischen Patentgesuches.

Titel:

Optische Aufzeichnungsmaterialien mit hoher Speicherdichte.

Patentbewerber:

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
Klybeckstrasse 141
4057 Basel

Anmeldedatum: 27.06.2003

Voraussichtliche Klassen: G09B, G11B

Optische Aufzeichnungsmaterialien mit hoher Speicherdichte

- Die Erfindung betrifft neue optische Aufzeichnungsmaterialien, welche eine ausgezeichnete Aufnahme- und Wiedergabequalität insbesondere bei einer Wellenlänge von 300-500 nm aufweisen. Aufnahme- und Wiedergabe können sehr vorteilhaft mit
- 5 hoher Sensitivität und hoher Geschwindigkeit stattfinden, und die erreichbare Speicherdichte ist deutlich höher als bei bekannten Materialien. Zusätzlich sind die erfindungsgemässen Materialien vor und nach der Aufzeichnung sehr gut lagerfähig, auch unter besonders harschen Bedingungen wie Exposition zu Sonnen- oder Fluoreszenzröhrenlicht, Hitze und/oder hohe Feuchtigkeit. Sie lassen sich zudem mit
- 10 üblichen Beschichtungsverfahren, wie Aufschleudern, einfach und gut reproduzierbar herstellen.

Research Disclosure 42892 (12/1999, 1649-1651) schlägt die Verwendung von Latentpigmenten, darunter Phthalocyanine, für optische Speichermedien vor. Es gibt jedoch keine Detailangaben über solche optische Speichermedien.

- 15 WO 02/25648, EP 1 253 586, EP 1 265 233 und EP 1 271 500 offenbaren optische Aufzeichnungsmaterialien, welche unter anderem auch Sulfamoyl-substituierte Phthalocyanine enthalten (z.B. Orasol® Blue GN, Ciba Spezialitätenchemie AG) und bei 300 bis 450 nm verwendet werden können. Deren optische Eigenschaften, insbesondere der Brechungsindex sowie die Absorption und die Steilheit der
- 20 Absorptionsbande auf deren langwelligen Flanke im Festkörper, lassen noch zu wünschen übrig.

- Es sind ferner viele Systeme bekannt, welche Farbstoffe aus anderen chemischen Klassen verwenden, beispielsweise Merocyanine. In der Regel weisen diese jedoch ungenügende Echtheiten gegenüber thermooxydativer Alterung und/oder
- 25 insbesondere gegenüber sichtbarem Licht und Wettereinflüssen.

Daher genügen bisherige für den Wellenbereich von 300 bis 500 nm geeignete optische Aufzeichnungsmaterialien hohen Anforderungen bezüglich Speicherdichte pro Flächeneinheit, Aufnahmegeschwindigkeit und Echtheiten nur teilweise,

beziehungsweise nicht allen Anforderungen gleichzeitig in voll befriedigendem Mass.

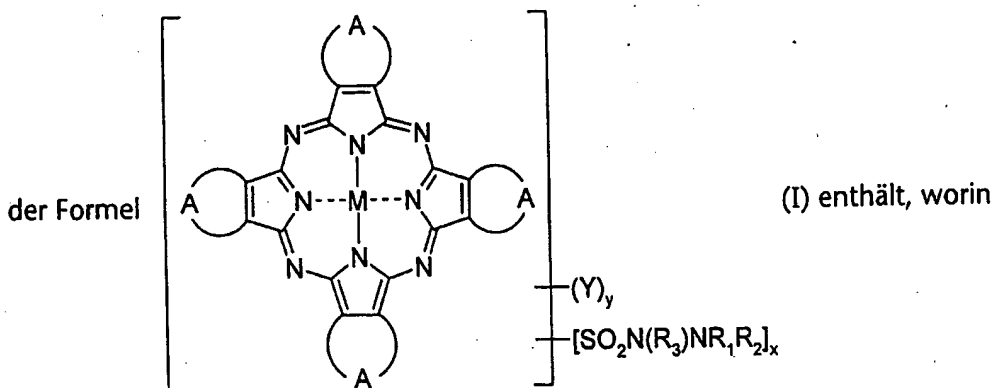
EP 0 519 395 offenbart optische Aufzeichnungsmaterialien, welche Carbonamid- und Sulfonamid-substituierte Phthalocyanine enthalten und bei 785 nm verwendet werden können. Deren Empfindlichkeit und Markengenaugigkeit sind jedoch unbefriedigend.

- 5 JP 05/177 949 A, WO 02/25205 und WO 02/080162 offenbaren optische Aufzeichnungsmaterialien, welche spezielle Silizium-, Zinn- und Kobalt-Phthalocyanine enthalten und bei 750 bis 810 nm verwendet werden können. Diese Phthalocyanine können unter anderem auch mit Carbamoyl substituiert sein. Die Definitionen von R⁷ und R⁸ in WO 02/25205 und WO 02/080162 sind zwar widersprüchlich, umfassen
10 aber dennoch eindeutig keine Sulfonylhydrazide. Die Speicherdichte dieser Medien ist jedoch entsprechend der Laser-Wellenlänge für heutige und zukünftige Anforderungen nicht zufriedenstellend.

- Andererseits beschreibt GB-1 265 842 die Verwendung von Phthalocyanin-sulfonylhydraziden als Antihalofarbstoffe für die rot-empfindliche Schicht von Silberhalogenid
15 enthaltenden farbphotographischen Materialien. PL 48087 offenbart Phthalocyanin-sulfonylhydrazidderivate, worin das Sulfonylhydrazid durch Aromate weitersubstituiert ist, beispielsweise durch 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon.

- Ziel der Erfindung ist ein optisches Aufzeichnungsmedium mit hoher Informationsdichte, hoher Empfindlichkeit, hoher Aufnahme- und Abspielgeschwindigkeit bei
20 300-450 nm sowie hoher Datensicherheit. Dieses Aufzeichnungsmedium sollte robust, beständig und einfach zu gebrauchen sein. Darüber hinaus sollte es als Massenprodukt billig herstellbar sein sowie möglichst kleine und billige Geräte erfordern.

- Die Erfindung betrifft ein optisches Aufzeichnungsmedium, enthaltend ein Substrat, eine Aufzeichnungsschicht und gegebenenfalls eine oder mehrere reflektierende
25 Schichten, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufzeichnungsschicht eine Verbindung



M für 2 Wasserstoffatome oder ein 2- bis 4-wertiges Metall steht, welches gegebenenfalls an 1 oder 2 zusätzliche Liganden koordiniert oder gebunden sein kann;

5 jedes A unabhängig von den anderen für einen ungesättigten zweiwertigen Rest steht, welches unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Y und/oder $\text{SO}_2\text{N}(\text{R}_3)\text{NR}_1\text{R}_2$ substituiert sein kann und zusammen mit den zwei C-Atomen des ankondensierten Porphyrzinteils ein aromatisches homo- oder N-heterozyklisches Ringsystem ergibt;

10 jedes Y unabhängig von allen anderen Halogen, R_4 , OH, OR_4 , SR_4 , NO_2 , NR_4R_5 , O-CO-R_4 , $\text{NR}_4\text{-CO-R}_5$, CN, COOR_4 , CONHR_4 , CONR_4R_5 , CO-R_4 , SO_2R_4 , SO_2NH_2 , SO_2NHR_4 , $\text{SO}_2\text{NR}_4\text{R}_5$, $\text{P(=O)R}_4\text{R}_5$, $\text{PO(R}_4\text{)OR}_5$, $\text{PO(OR}_4\text{)OR}_5$, unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R_6 substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ Alkyl, $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ Cycloalkyl, $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ Alkenyl oder $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ Cycloalkenyl, oder unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls

15 identischen oder unterschiedlichen Resten R_7 substituiertes $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ Aryl, $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ Heteroaryl, $\text{C}_7\text{-C}_{18}$ Aralkyl oder $\text{C}_5\text{-C}_{16}$ Heteroaralkyl bedeutet;

R_1 Wasserstoff, COOR_4 , CONHR_4 , CONR_4R_5 , CO-R_4 , SO_2R_4 , $\text{P(=O)R}_4\text{R}_5$, $\text{PO(R}_4\text{)OR}_5$, $\text{PO(OR}_4\text{)OR}_5$, unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R_6 substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ Alkyl,

20 $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ Cycloalkyl, $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ Alkenyl oder $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ Cycloalkenyl, oder unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen

Resten R_7 substituiertes C_6-C_{14} Aryl, C_4-C_{12} Heteroaryl, C_7-C_{18} Aralkyl oder C_5-C_{16} Heteroaralkyl bedeutet;

R_2 und R_3 unabhängig voneinander Wasserstoff oder R_8 ;

R_4 , R_5 und R_8 unabhängig voneinander unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R_6 substituiertes C_1-C_{12} Alkyl, C_3-C_{12} Cycloalkyl, C_2-C_{12} Alkenyl oder C_3-C_{12} Cycloalkenyl, oder unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R_7 substituiertes C_6-C_{14} Aryl, C_4-C_{12} Heteroaryl, C_7-C_{18} Aralkyl oder C_5-C_{16} Heteroaralkyl sind;

10 R_6 für Halogen, Hydroxy, $O-R_9$, $O-CO-R_9$, $S-R_9$, $CO-R_9$, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, $COO-R_9$, $CONH-R_9$, $CONR_9R_{10}$, SO_2R_9 oder SO_3R_9 steht;

R_7 für Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, R_{11} , $C(R_{12})=CR_{13}R_{14}$, $O-CO-R_{15}$, Formyl, $NR_{15}R_{16}$, $CONH_2$, $CONHR_{15}$, $CONR_{15}R_{16}$, SO_2R_{15} , SO_2NH_2 , SO_2NHR_{15} , $SO_2NR_{15}R_{16}$, $COOH$, $COOR_{15}$, $OCOOR_{15}$, $NHCOR_{15}$, $NR_{15}COR_{17}$, $NHCOOR_{15}$, $NR_{15}COOR_{17}$, $POR_{15}OR_{17}$,

15 $P(=O)R_{15}R_{17}$ oder unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R_6 substituiertes C_1-C_{12} Alkyl, C_3-C_{12} Cycloalkyl, C_1-C_{12} Alkenyl, C_3-C_{12} Cycloalkenyl, C_1-C_{12} Alkylthio, C_3-C_{12} Cycloalkylthio, C_1-C_{12} Alkenylthio, C_3-C_{12} Cycloalkenylthio, C_1-C_{12} Alkoxy, C_3-C_{12} Cycloalkoxy, C_1-C_{12} Alkenyloxy oder C_3-C_{12} Cycloalkenyloxy steht;

20 R_9 und R_{10} unabhängig voneinander für C_1-C_{12} Alkyl, C_3-C_{12} Cycloalkyl, C_2-C_{12} Alkenyl, C_3-C_{12} Cycloalkenyl, C_6-C_{14} Aryl, C_4-C_{12} Heteroaryl, C_7-C_{18} Aralkyl oder C_5-C_{16} Heteroaralkyl stehen; oder

R_9 und R_{10} zusammen mit dem gemeinsam N für unsubstituiertes oder mit C_1-C_4 Alkyl einfach bis vierfach substituiertes Pyrrolidin, Piperidin, Piperazin oder Morpholin stehen;

25 R_{11} für unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R_{18} substituiertes C_6-C_{14} Aryl, C_4-C_{12} Heteroaryl,

C_7-C_{18} Aralkyl oder C_5-C_{16} Heteroaralkyl steht;

R_{12} für Wasserstoff, Cyano, Halogen, Nitro, unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten Halogen, Hydroxy, C_1-C_{12} Alkoxy oder C_3-C_{12} Cycloalkoxy substituiertes C_1-C_{12} Alkyl, C_3-C_{12} Cycloalkyl, C_2-C_{12} Alkenyl oder C_3-C_{12} Cycloalkenyl, oder für unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R_6 und/oder Nitro substituiertes C_6-C_{14} Aryl, C_4-C_{12} Heteroaryl, C_7-C_{18} Aralkyl oder C_5-C_{16} Heteroaralkyl steht;

10 R_{13} und R_{14} unabhängig voneinander für $NR_{15}R_{16}$, CN, $CONH_2$, $CONHR_{15}$, $CONR_{15}R_{16}$ oder $COOR_{16}$ stehen;

R_{15} , R_{16} und R_{17} unabhängig voneinander für R_{11} oder unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten Halogen, Hydroxy, C_1-C_{12} Alkoxy oder C_3-C_{12} Cycloalkoxy substituiertes C_1-C_{12} Alkyl, C_3-C_{12} Cycloalkyl, C_2-C_{12} Alkenyl oder C_3-C_{12} Cycloalkenyl stehen; oder

15 R_{15} und R_{16} zusammen mit dem gemeinsam N für unsubstituiertes oder mit C_1-C_4 Alkyl einfach bis vierfach substituiertes Pyrrolidin, Piperidin, Piperazin oder Morpholin; oder unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R_{18} substituiertes Carbazol, Phenoxazin oder Phenothiazin;

20 R_{18} für Nitro, SO_2NHR_9 , $SO_2NR_9R_{10}$ oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R_6 substituiertes C_1-C_{12} Alkyl, C_3-C_{12} Cycloalkyl, C_1-C_{12} Alkylthio, C_3-C_{12} Cycloalkylthio, C_1-C_{12} Alkoxy oder C_3-C_{12} Cycloalkoxy stehen; und

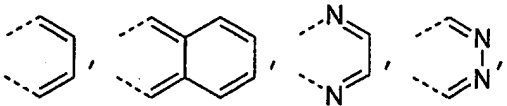
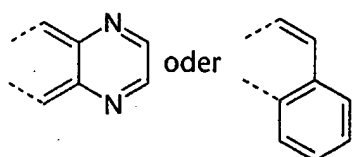
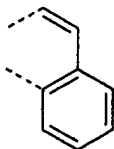

25 x eine Zahl von 1 bis 8, bevorzugt von 2 bis 4, sowie y eine Zahl von 0 bis 15 sind, wobei die Summe $x + y$ eine Zahl von 1 bis 16 ist;

wobei von 2 bis 10 identische oder unterschiedliche Radikale der Formel (I) durch eine oder mehrere zusätzliche Bindungen zwischen zwei oder mehr identischen oder

unterschiedlichen R_1 , R_2 , R_3 oder Y aneinander gebunden sein können, so dass Dimere, Trimere oder Oligomere mit von 4 bis 10 Phthalocyanineinheiten gebildet werden.

- Sind mehrere Reste mit gleicher Bezeichnung R_1 bis R_{18} vorhanden, so kann jeder Rest R_1 bis R_{18} unabhängig von allen anderen Resten der gleichen Bezeichnung definiert werden. Beispielsweise können Y gleich OR_4 und gleichzeitig R_1 gleich $COOR_4$ sein, wobei aber R_4 in OR_4 für Phenyl und R_4 in $COOR_4$ für tert.-Butyl stehen.

- Metalle sind zum Beispiel Erdalkali, wie Mg(II), Ca(II) oder Sr(II), Übergangsmetalle, wie Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Ru(II), Rh(II), Ru(II), Pd(II), Cd(II), Os(II) oder Pt(II), oder einzelne Elemente der Gruppen 13, 14 und 15, wie Sn(II), Co(II) oder Pb(II). Mit Sauerstoff als Ligand handelt es sich darüber hinaus beispielsweise um Al(III)OH, Ti(IV)O, V(IV)O, Cr(III)OH, Mn(IV)O, Fe(III)OH, Zr(IV)O, Zr(IV)(OH)₂, Si(IV)(OH)₂, Si(IV)(OAlkyl)₂, Rh(IV)(O) oder Bi(III)OH, mit Halogen als Ligand um Al(III)Cl, Fe(III)Cl, In(III)Cl, Ce(III)Cl oder Si(IV)Cl₂.

- 15 A steht beispielsweise für einen Rest ,  oder , bevorzugt . N-Heterozyklische Ringsysteme

enthalten in der Regel von 1 bis 4 N-Atome.

- An Liganden koordinierte oder gebundene Metalle sind zum Beispiel Fe(Cl), V(O) oder diejenige Metall/Ligand-Kombinationen, welche in JP 05/177949A, WO 02/25205 und WO 02/080162 oder WO 03/042990 offenbart sind. Weitere Liganden sind zum Beispiel Amine, wie NH₃, oder N-Heterozyklen, oder anorganische, organische oder metallorganische Anionen, zum Beispiel Anionen mineralischer Säuren, konjugate Basen organischer Säuren (beispielsweise Alkoholat, Phenolat, Carboxylat, Sulfonat oder Phosphonat) oder Organometallkomplexanionen, beispielsweise Fluorid, Chlorid,

Bromid, Iodid, Perchlorat, Periodat, Nitrat, Hydrogencarbonat, $\frac{1}{2}$ Carbonat, $\frac{1}{2}$ Sulfat, C_1 - C_4 Alkylsulfat, Hydrogensulfat, $\frac{1}{3}$ Phosphat, $\frac{1}{2}$ Hydrogenphosphat, Dihydrogenphosphat, $\frac{1}{2}$ C_1 - C_4 Alkanphosphonat, C_1 - C_4 Alkan- C_1 - C_{12} alkylphosphonat, Di- C_1 - C_4 alkylphosphinat, Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, Hexafluoroantimonat, 5 Acetat, Trifluoracetat, Heptafluorbutyrat, $\frac{1}{2}$ Oxalat, Methansulfonat, Trifluormethansulfonat, Benzolsulfonat, Tosylat, p-Chlorbenzolsulfonat, p-Nitrobenzolsulfonat, Phenolat, Benzoat oder negativ geladene Metallkomplexe.

Radikale der Formel (I) werden von Formel (I) durch Abstraktion von 1 oder 2 Wasserstoffatomen abgeleitet. Die Anzahl Bindungen zwischen Radikalen der Formel (I) ist 10 von der Anzahl Radikale abhängig; in der Regel sind n Radikale durch n-1 Bindungen gebunden, wobei eine höhere Anzahl Bindungen keineswegs ausgeschlossen ist (zum Beispiel n Bindungen bei doppelgebundenen Dimeren oder zyklischen Oligomeren).

Halogen ist Chlor, Brom, Fluor oder Jod, bevorzugt Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere Fluor an Alkyl (zum Beispiel Trifluormethyl, α, α, α -Trifluorethyl oder 15 perfluorierte Alkylgruppen wie Heptafluorpropyl) und Chlor oder Brom an Aryl, Heteroaryl oder am Arylteil von Aralkyl oder am Heteroarylteil von Heteroaralkyl.

Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl oder Cycloalkenyl können geradkettig oder verzweigt, oder auch monozyclisch oder polycyclisch sein. Alkyl ist beispielsweise Methyl, geradkettiges C_2 - C_{12} Alkyl oder bevorzugt verzweigtes C_3 - C_{12} Alkyl. Alkenyl ist beispielsweise 20 geradkettiges C_2 - C_{12} Alkenyl oder bevorzugt verzweigtes C_3 - C_{12} Alkenyl. Die Erfindung betrifft daher insbesondere auch Verbindungen der Formel (I) enthaltend verzweigtes C_3 - C_{12} Alkyl oder verzweigtes C_3 - C_{12} Alkenyl, sowie optische Aufzeichnungsmaterialien enthaltend diese Verbindungen. C_1 - C_{12} Alkyl ist daher zum Beispiel Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2,2-Dimethylpropyl, n-Hexyl, n-Octyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, 2-Ethylhexyl, 25 Nonyl, Decyl oder Dodecyl bedeuten. C_3 - C_{12} Cycloalkyl ist zum Beispiel Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Trimethylcyclohexyl, Menthyl, Thujyl, Bornyl, 1-Adamantyl oder 2-Adamantyl.

C_2 - C_{12} Alkenyl oder C_3 - C_{12} Cycloalkenyl sind C_2 - C_{12} Alkyl beziehungsweise

C_3 - C_{12} Cycloalkyl, welches ein- oder mehrfach ungesättigt ist, wobei zwei oder mehr Doppelbindungen gegebenenfalls isoliert oder konjugiert sein können, zum Beispiel Vinyl, Allyl, 2-Propen-2-yl, 2-Buten-1-yl, 3-Buten-1-yl, 1,3-Butadien-2-yl, 2-Cyclobuten-1-yl, 2-Penten-1-yl, 3-Penten-2-yl, 2-Methyl-1-buten-3-yl, 2-Methyl-3-buten-2-yl, 3-Methyl-2-buten-1-yl, 1,4-Pentadien-3-yl, 2-Cyclopenten-1-yl, 2-Cyclohexen-1-yl, 3-Cyclohexen-1-yl, 2,4-Cyclohexadien-1-yl, 1-*p*-Menthen-8-yl, 4(10)-Thujen-10-yl, 2-Norbornen-1-yl, 2,5-Norbornadien-1-yl, 7,7-Dimethyl-2,4-norcaradien-3-yl oder die verschiedenen Isomeren von Hexenyl, Octenyl, Nonenyl, Decenyl oder Dodecenyl.

C_7 - C_{18} Aralkyl ist zum Beispiel Benzyl, 2-Benzyl-2-propyl, β -Phenyl-ethyl, 9-Fluorenyl, α,α -Dimethylbenzyl, ω -Phenyl-butyl, ω -Phenyl-octyl, ω -Phenyl-dodecyl oder 3-Methyl-5-(1',1',3',3'-tetramethyl-butyl)-benzyl. Ist C_7 - C_{18} Aralkyl substituiert, so können sowohl der Alkyl- als auch am Aryl-Teil der Aralkyl-Gruppe substituiert sein, wobei letztere Alternative bevorzugt ist.

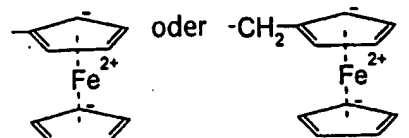
C_6 - C_{14} Aryl ist zum Beispiel Phenyl, Naphthyl, Biphenyl, 2-Fluorenyl, Phenanthryl, Anthracenyl oder Terphenyl.

C_4 - C_{12} Heteroaryl ist ein ungesättigtes oder aromatisches Radikal mit $4n+2$ konjugierten π -Elektronen, beispielsweise 2-Thienyl, 2-Furyl, 2-Pyridyl, 2-Thiazolyl, 2-Oxazolyl, 2-Imidazolyl, Isothiazolyl, Triazolyl oder ein beliebiges sonstiges, aus Thiophen-, Furan-, Pyridin, Thiazol, Oxazol, Imidazol, Isothiazol, Triazol, Pyridin- und Benzolringen bestehendes, unsubstituiertes oder mit 1 bis 6 Ethyl, Methyl, Ethylen und/oder Methylen substituiertes Ringsystem, zum Beispiel Benzotriazolyl, bei N-Heterozyklen gegebenenfalls auch in Form deren N-Oxide.

C_5 - C_{16} Heteroaralkyl ist beispielsweise mit C_4 - C_8 Heteroaryl substituiertes C_1 - C_8 Alkyl.

Darüber hinaus können Aryl und Aralkyl auch mit einem Metall verbundene aromatische Gruppen sein, zum Beispiel in Form an sich bekannter Metallocene von

Übergangsmetallen, ganz besonders bevorzugt



Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), worin

- A 1,4-Butadienylen;
- M 2 Wasserstoffatome, Mg, Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Mo, Pd, Sn, Hf, Pt oder Pb, je nach Wertigkeit gegebenenfalls an 1 oder 2 zusätzliche Liganden koordiniert oder gebunden;
- Y Wasserstoff, Brom, Jod, OR₄, NO₂, CN, unsubstituiertes C₁-C₁₂Alkyl, C₃-C₁₂Cycloalkyl oder C₂-C₁₂Alkenyl, oder unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R₁ substituiertes C₆-C₁₀Aryl oder C₇-C₁₂Aralkyl;
- R₁ COOR₄, CONHR₄, CONR₄R₅, CO-R₄, SO₂R₄, oder unsubstituiertes oder mit R₁ substituiertes C₆-C₁₀Aryl, C₄-C₈Heteroaryl oder C₇-C₁₂Aralkyl;
- R₂ und R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff oder R₈;
- R₄, R₅ und R₈ unabhängig voneinander unsubstituiertes oder mit R₈ substituiertes C₃-C₈Alkyl, C₃-C₈Cycloalkyl, C₃-C₈Alkenyl oder unsubstituiertes oder mit R₁ substituiertes C₆-C₁₀Aryl oder C₇-C₁₂Aralkyl;
- R₆ Halogen, Hydroxy, O-R₉, O-CO-R₉, CO-R₉, Cyano oder SO₂R₉;
- R₇ Halogen, Nitro, Cyano, O-CO-R₁₅, NR₁₅R₁₆, CONHR₁₅, CONR₁₅R₁₆, SO₂R₁₅, SO₂NH₂, SO₂NHR₁₅, SO₂NR₁₅R₁₆, COOH, COOR₁₅, NHCOR₁₅, NR₁₅COR₁₇ oder unsubstituiertes oder substituiertes C₁-C₁₂Alkyl, C₃-C₁₂Cycloalkyl, C₁-C₁₂Alkoxy oder C₃-C₁₂Cycloalkoxy;
- R₉ und R₁₀ unabhängig voneinander für C₁-C₈Alkyl, C₃-C₈Cycloalkyl, C₂-C₈Alkenyl,



- 

- R_2 und R_3 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_{12} Alkyl;
- R_4 , R_5 und R_8 unabhängig voneinander unsubstituiertes oder mit R_6 substituiertes C_3 - C_8 Alkyl, oder unsubstituiertes oder mit R_7 substituiertes Phenyl;
- R_6 Halogen, Hydroxy, O- R_9 , O-CO- R_9 , CO- R_9 , Cyano oder SO_2R_9 ;
- 5 • R_7 Halogen, Nitro, Cyano, O-CO- R_{15} , $NR_{15}R_{16}$ oder unsubstituiertes oder mit R_6 substituiertes C_1 - C_{12} Alkyl, C_3 - C_{12} Cycloalkyl, C_1 - C_{12} Alkoxy oder C_3 - C_{12} Cycloalkoxy;
- R_9 und R_{10} unabhängig voneinander für C_1 - C_4 Alkyl oder Phenyl;
- R_9 und R_{10} zusammen mit dem gemeinsam N für unsubstituiertes oder mit C_1 - C_2 Alkyl einfach bis vierfach substituiertes Piperidin oder Morpholin;
- 10 • R_{15} , R_{16} und R_{17} unabhängig voneinander für unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten Halogen, Hydroxy oder C_1 - C_4 Alkoxy substituiertes C_1 - C_4 Alkyl; und/oder
- R_{15} und R_{16} zusammen mit dem gemeinsam N für unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 Alkyl einfach bis vierfach substituiertes, Piperidin oder Morpholin sind.
- 15 Diese Bevorzugungen gelten sowohl einzeln als auch in beliebiger Kombination. In der Regel weisen die Verbindungen der Formel (I) desto vorteilhaftere Eigenschaften, je mehr bevorzugte Einzelmerkmale sie aufweisen.

Die Aufzeichnungsschicht enthält zweckmässig eine Verbindung der Formel (I) oder ein Gemisch solcher Verbindungen als Hauptbestandteil oder zumindest wichtige

- 20 Komponente, beispielsweise von 1 bis 100 Gew.-%, bevorzugt von 20 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt von 50 bis 100 Gew.-%. Weitere übliche Bestandteile sind möglich, wie zum Beispiel andere Chromophore (beispielsweise solche mit einem Absorptionsmaximum bei 300 bis 1000 nm), Stabilisatoren, 1O_2 -, Triplett- oder Lumineszenzlöscher ("quencher"), Schmelzpunktniedriger,
- 25 Zersetzungsbeschleuniger oder alle andere Additive, welche in optischen



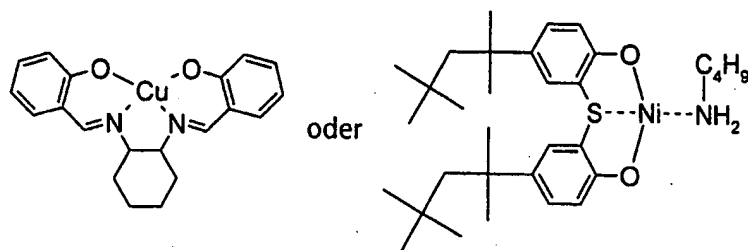
Gemische weisen bekanntlich eine Reihe von Vorteilen auf, zum Beispiel eine bessere Löslichkeit und eine geringere Kristallisationstendenz, so dass es einfacher ist, durch Schleuderbeschichtung stabil amorphe Schichten herzustellen. Durch Optimierung der Mischungsverhältnisse in an sich bekannter Weise erhält man feste Aufzeichnungsschichten mit vorteilhaft thermischen und optischen Eigenschaften, insbesondere mit steilen Absorptionsbanden. Zudem kann dadurch oft der Verflachung der spektralen Absorptionskante im Festzustand entgegen gewirkt werden. Optimale Mischungsverhältnisse werden daher in der Regel durch Reihenversuche ermittelt, wobei auch verschiedene Rillengeometrien mit einbezogen werden.

- Bevorzugt sind gegebenenfalls selbstverständlich solche zusätzliche Farbstoffe, welche für die Verwendung in optischen Aufzeichnungsmaterialien bei 300 bis 500 nm selbst bekannt sind. Besonders bevorzugt sind Mischungen der Verbindungen der Formel (I) und deren Isomeren. Enthält die Aufzeichnungsschicht sonstige, zur Verwendung bei
- 5 300 bis 500 nm an sich nicht geeignete Chromophore, so soll bevorzugt die Menge dieser Chromophore klein sein, so dass dessen Absorption bei der Wellenlänge des Wendepunktes (Punkt der maximalen Steigung) der Steigung der langwelligen Flanke der für die Aufzeichnung massgebenden Absorptionsbande der gesamten festen Schicht einen Bruchteil der Absorption der Verbindungen der Formel (I) in der
- 10 gesamten festen Schicht bei derselben Wellenlänge beträgt, zweckmässig höchstens $\frac{1}{3}$, bevorzugt höchstens $\frac{1}{5}$, besonders bevorzugt höchstens $\frac{1}{10}$. Das Absorptionsmaximum von Farbstoffgemischen im spektralen Bereich von 300 bis 500 nm ist bevorzugt bei einer Wellenlänge tiefer als 450 nm, besonders bevorzugt tiefer als 400 nm, insbesondere bei 340-380 nm.
- 15 Stabilisatoren, $^1\text{O}_2$ -, Triplett- oder Lumineszenzlöcher sind zum Beispiel Metallkomplexe von N oder S enthaltenden Enolaten, Phenolaten, Bisphenolaten, Thiolaten, Bisthiolaten oder von Azo-, Azomethin- oder Formazanfarbstoffen, wie Bis(4-dimethylaminodithiobenzil)nickel [CAS N° 38465-55-3], [®]Irgalan Bordeaux EL, [®]Cibafast N oder ähnliche Verbindungen, gehinderte Phenole und ihre Derivate, wie
- 20 [®]Cibafast AO, o-Hydroxyphenyl-triazole, -triazine oder andere UV-Absorber, wie [®]Cibafast W oder [®]Cibafast P oder gehinderte Amine (TEMPO oder HALS, auch als Nitroxide oder NOR-HALS, ferner Diimmonium-, Paraquat[™]- oder Orthoquat[™]-Salze, wie [®]Kayasorb IRG 022, [®]Kayasorb IRG 040, oder gegebenenfalls auch Radikalsalze, wie N,N,N',N'-Tetrakis(4-dibutylaminophenyl)-p-phenylenamin-ammoniumsalze. Die
- 25 letzteren sind von Organica (Wolfen / DE), [®]Kayasorb-Marken von Nippon Kayaku Co., Ltd. und [®]Irgalan- sowie [®]Cibafast-Marken von Ciba Spezialitätenchemie AG erhältlich.

Viele solche Strukturen sind bekannt, teilweise auch in Zusammenhang mit optischen Aufzeichnungsmedien, beispielsweise aus US 5,219,707, JP 06/199 045 A, JP 07/76169 A, JP 07/262 604 A oder JP 2000/272 241 A. Es kann sich dabei zum

30 Beispiel um Salze von Metallkomplexanionen, wie aus zuvor genannten Publikationen

bekannt, oder auch um Metallkomplexe handeln, illustriert zum Beispiel durch die Verbindungen der Formel



- Der Fachmann weiss aus anderen optischen Informationsmedien oder wird ohne Mühe erkennen, welche Additive in welcher Konzentration für welchen Zweck besonders gut geeignet sind. Geeignete Konzentrationen von Additiven sind beispielsweise von 0,001 bis 1000 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Aufzeichnungsmittel der Formel (I).

- Die erfindungsgemässen optischen Aufzeichnungsmaterialien weisen trotz nicht besonders hohem Brechungsindex insgesamt hervorragende spektrale Eigenschaften der festen, amorphen Aufzeichnungsschicht auf. Dank einer für solche Verbindungen überraschend geringen Aggregationstendenz im Feststoff ist die Absorptionsbande schmal und intensiv, mit besonders hoher Steilheit der Absorptionsbande auf der langwelligen Seite. Kristallite werden unerwartet und sehr vorteilhaft nicht oder nur in vernachlässigbarem Mass gebildet. Die Reflektivität der Schichten im Bereich der Schreib- und Lesewellenlänge ist im unbeschrifteten Zustand hoch.

- Im Vergleich mit bekannten Farbstoffen, welche eine vergleichbare spektrale Absorption aufweisen, insbesondere auf der bathochromen Flanke der Aufzeichnungsbande (unter anderem ähnlicher k), weisen die erfindungsgemässen Verbindungen sehr überraschend eine wesentlich höhere Empfindlichkeit gegenüber Laserstrahlung im Aufzeichnungsmodus auf. Gleichzeitig sind hingegen die erfindungsgemässen Verbindungen erstaunlicherweise gegenüber der gleichwelligen Laserstrahlung im energieärmeren Auslesemodus ausserordentlich stabil.

Dank diesen hervorragenden Schichteigenschaften ist eine schnelle optische

Aufzeichnung mit hoher Empfindlichkeit, hoher Reproduzierbarkeit und geometrisch sehr genauen Markenabgrenzungen möglich, wobei sich der Brechungsindex und die Reflektivität stark ändern, was einen hohen Kontrast ergibt. Die Abweichungen der Markenlängen und Intervallabstände ("jitter") sind sowohl bei normaler (zirka 4,8 bis 5,5 m·s⁻¹) als auch bei höherer Aufnahmegeschwindigkeit (zum Beispiel von 10 m·s⁻¹ bis 25 m·s⁻¹ oder sogar höher) überraschend klein. Das ermöglicht eine hohe Speicherdichte durch einen schmalen Aufzeichnungskanal mit geringerem Spuraufstand ("pitch"). Zudem werden die aufgezeichneten Daten mit erstaunlich kleiner Fehlerrate wiedergegeben, so dass kürzere Marken möglich sind, darunter zum Beispiel solche der Länge $0,15 \pm 0,01 \mu\text{m}$ (2T) im Einklang mit dem Blu-Ray™ Standard, und die Fehlerkorrektur nur wenig Speicherplatz erfordert.

Dank der ausgezeichneten Löslichkeit, auch in apolaren Lösungsmitteln, können Lösungen auch mit hoher Konzentration ohne störende Ausfällungen beispielsweise beim Lagern verwendet werden, so dass Probleme bei der Aufschleuderung weitgehend entfallen. Dies gilt insbesondere für Verbindungen enthaltend verzweigtes C₃-C₈Alkyl.

Aufnahme und Wiedergabe können bei der gleichen Wellenlänge mit einer Laserquelle von zweckmässig 300 bis 500 nm, bevorzugt 370 bis 450 nm erfolgen. Besonders bevorzugt sind der UV-Bereich von 370 bis 390 nm, insbesondere etwa 380 nm, oder insbesondere am Rande des sichtbaren Bereiches von 390 bis 430 nm, insbesondere etwa $405 \pm 5 \text{ nm}$. Im Bereich von kompakten, blauen oder violetten Laserdioden (wie Nichia GaN 405 nm) mit Optik hoher numerischer Apertur (beispielsweise 0,85) können die Marken so klein und die Spuren so eng dimensioniert sein, dass bis zu etwa 20 bis 25 Gb pro Aufzeichnungsschicht auf einer 120 mm Scheibe ("disc") erreichbar sind. Bei 380 nm kann man mit Indium dotierten UV-VCSELs (Vertical-Cavity Surface-Emitting Laser) verwenden, welche Laserquelle bereits als Prototyp existiert [Jung Han et al., vgl. MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 5S1, W6.2 (2000)].

Die Erfindung betrifft daher auch ein Verfahren zur Aufzeichnung oder Wiedergabe von Daten, dadurch gekennzeichnet, dass die Daten auf einem erfindungsgemässen optischen Aufzeichnungsmedium bei einer Wellenlänge von 300 bis 500 nm

- aufgezeichnet oder wiedergegeben werden. Die Aufzeichnung findet bevorzugt bei einer linearen Geschwindigkeit v von mindestens $4,8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ und einer Leistung P von höchstens $[v / 0.1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}]^{1/2} \text{ mW}$ statt, wobei besonders bevorzugt Marken verschiedener Länge erzeugt werden, wovon die kürzesten fast kreisrund sind und die längsten eine Länge aufweisen, welche etwa der vierfachen Breite entspricht. Die lineare Geschwindigkeit beträgt besonders bevorzugt mindestens $9,6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $19,2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ oder $38,4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (entsprechend $P \leq 9,8 \text{ mW}$, $P \leq 13,9 \text{ mW}$ beziehungsweise $P \leq 19,6 \text{ mW}$).

- Das Aufzeichnungsmedium kann sich am Aufbau bekannter Aufzeichnungsmedien anlehnen und ist dann zum Beispiel denjenigen analog, welche zuvor erwähnt wurden, wie DVD+R oder DVD-R. Es kann daher beispielsweise aus einem transparenten Substrat, einer Aufzeichnungsschicht, enthaltend mindestens eine der Verbindungen der Formel (I), einer Reflektorschicht und einer Deckschicht aufgebaut sein, wobei das Einschreiben und Auslesen durch das Substrat erfolgt.

- Geeignete Substrate sind zum Beispiel Gläser, Mineralien, Keramiken und duroplastische oder thermoplastische Kunststoffe. Bevorzugte Träger sind Gläser und homo- oder copolymere Kunststoffe. Geeignete Kunststoffe sind zum Beispiel thermoplastische Polycarbonate, Polyamide, Polyester, Polyacrylate und Polymethacrylate, Polyurethane, Polyolefine, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenfluorid, Polyimide, duroplastische Polyester und Epoxidharze. Besonders bevorzugt sind Polycarbonat-Substrate, die beispielsweise mittels Einspritzverfahren ("injection-moulding") herstellbar sind. Das Substrat kann in reiner Form sein oder auch übliche Additive enthalten, beispielsweise UV-Absorber oder Farbstoffe, wie zum Beispiel in JP 04/167 239 A als Lichtschutz für die Aufzeichnungsschicht vorgeschlagen wird. In letzterem Fall ist es gegebenenfalls günstig, dass der zum Trägersubstrat zugesetzte Farbstoff im Bereich der Einschreib-Wellenlänge (Emissionswellenlänge des Lasers) keine oder höchstens eine geringe Absorption aufweist, bevorzugt bis maximal etwa 20% des auf die Aufzeichnungsschicht fokussierten Laserlichtes.

Zweckmässig ist das Substrat in mindestens einem Teil des Bereichs von 300 bis 500 nm transparent, so dass es für beispielsweise mindestens 80% des darauf fallenden

- Lichtes der Einschreib- oder Auslesewellenlänge durchlässig ist. Das Substrat weist zweckmässig eine Dicke von 10 μm bis 2 mm, bevorzugt von 100 bis 1200 μm , besonders bevorzugt von 600 bis 1100 μm auf, mit einer bevorzugt spiralförmigen Führungsrille (Spur) auf der Beschichtungsseite, mit einer Rillentiefe von 10 bis 200 nm, bevorzugt 50 bis 150 nm, einer Rillenbreite von 100 bis 400 nm, bevorzugt von 120 und 250 nm und einem Abstand zwischen 2 Windungen von 200 bis 600 nm, bevorzugt von 250 bis 450 nm (beispielsweise mit Rillentiefe von 100 ± 20 nm, Rillenbreite 200 ± 30 nm und Abstand zwischen 2 Windungen 330 ± 20 nm). Rillen verschiedener Querschnittprofile sind bekannt, zum Beispiel rechteckige, trapez- oder V-förmige. Analog zu den bekannten CD-R und DVD-R Medien kann die Führungsrille zusätzlich eine kleine periodische oder quasiperiodische seitliche Auslenkung ("wobble") erfahren, wodurch die Synchronisation der Drehzahl und die absolute Positionierung des Auslesekopfs ("pick-up") ermöglicht wird. Dieselbe Funktion kann anstelle der Auslenkung oder zusätzlich durch Markierungen zwischen benachbarten Rillen erfolgen ("pre-pits").

- Das Aufzeichnungsmittel wird beispielsweise durch Aufschleuderung einer Lösung aufgetragen, wobei eine möglichst amorphe Schicht entstehen soll, deren Dicke auf der Oberfläche ("land") zweckmässig von 0 bis 40 nm, bevorzugt von 1 bis 20 nm, besonders bevorzugt von 2 bis 10 nm und in der Rille abhängig von der Rillengeometrie zweckmässig von 20 bis 150 nm, bevorzugt von 50 bis 120 nm, besonders bevorzugt von 60 bis 100 nm betragen. In einer neuen, erst durch die Verbindungen der Formel (I) realisierbare Ausführungsform kann die Dicke der Aufzeichnungsschicht auf der Oberfläche („land“) zweckmässig 20 bis 70 nm und in der Rille 30 bis 80 nm betragen, wobei die Differenz der Schichtdicken in der Rille und auf der Oberfläche weniger als 20 nm, bevorzugt weniger als 10 nm beträgt. In beiden Ausführungsformen erfolgt das Einschreiben und Auslesen von der Substratseite her („on-groove recording“).

- Als reflektierendes Material für die Reflektorschicht eignen sich besonders Metalle, welche die zur Aufzeichnung und Wiedergabe verwendete Laserstrahlung gut reflektieren, zum Beispiel die Metalle der dritten, vierten und fünften Hauptgruppe und

der Nebengruppen des periodischen Systems der chemischen Elemente. Besonders geeignet sind Al, In, Sn, Pb, Sb, Bi, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt und die Lanthanidenmetalle Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und Lu, sowie deren Legierungen.

- 5 Besonders bevorzugt ist aus Gründen der hohen Reflektivität und leichten Herstellbarkeit eine reflektierende Schicht aus Aluminium, Silber, Gold oder eine Legierung davon (beispielsweise eine Weissgoldlegierung), aus ökonomischen und ökologischen Gründen insbesondere Aluminium. Die Reflektorschicht hat eine Dicke zweckmässig von 5 bis 200 nm, bevorzugt von 10 bis 100 nm, besonders bevorzugt
- 10 von 50 bis 80 nm, wobei auch dickere Reflektorschichten möglich sind.

- Als Material für die Deckschicht eignen sich hauptsächlich Kunststoffe, die in dünner Schicht entweder direkt oder mit Hilfe von Haftvermittlern auf die Reflektorschicht aufgebracht werden. Man wählt zweckmässig mechanisch und thermisch stabile Kunststoffe mit guten Oberflächeneigenschaften, die noch modifiziert, zum Beispiel
- 15 beschrieben werden können. Es kann sich sowohl um duroplastische wie auch um thermoplastische Kunststoffe handeln. Bevorzugt für direkt aufgebrachte Deckschichten sind strahlungsgehärtete (zum Beispiel mit UV-Strahlung) Beschichtungen, die besonders einfach und wirtschaftlich herstellbar sind. Strahlungshärtbare Materialien sind in grosser Vielzahl bekannt. Beispiele für strahlungshärtbare Mono-
- 20 mere und Oligomere sind Acrylate und Methacrylate von Diolen, Triolen und Tetrolen, Polyimide aus aromatischen Tetracarbonsäuren und aromatischen Diaminen mit C_1 - C_4 Alkylgruppen in mindestens zwei Orthostellungen der Aminogruppen, und Oligomere mit Dialkyl-, zum Beispiel Dimethylmaleinimidylgruppen. Bevorzugt für durch Haftvermittler aufgebrachte Deckschichten werden die gleichen Materialien wie
- 25 für die Substratschicht verwendet, besonders bevorzugt Polycarbonate. Als Haftvermittler werden bevorzugt ebenfalls strahlungshärtbare Monomere und Oligomere verwendet. Anstelle der durch einen Haftvermittler aufgebrachten Deckschicht kann auch ein zweites, eine Aufzeichnungs- und Reflektorschicht enthaltendes Substrat verwendet werden, so dass das Aufzeichnungsmedium beidseitig bespielbar ist.
- 30 Bevorzugt ist ein symmetrischer Aufbau, wobei die beiden Teile reflektorseitig durch einen Haftvermittler direkt oder über eine Zwischenschicht zusammengefügt werden.

Bei dieser Aufbauweise spielen an sich die optischen Eigenschaften der Deckschicht, beziehungsweise der Deckmaterialien, im wesentlichen keine Rolle, sofern gegebenenfalls deren Härtung beispielsweise durch UV-Strahlung gewährleistet ist. Die Funktion der Deckschicht ist, die mechanische Festigkeit des Aufzeichnungsmediums als Ganzes sowie wenn nötig die mechanische Festigkeit dünner Reflektorschichten zu gewährleisten. Bei genügend stabilem Aufzeichnungsmedium, zum Beispiel in Anwesenheit einer dicken Reflektorschicht kann man daher sogar auf die Deckschicht ganz verzichten. Die Dicke der Deckschicht hängt von der Dicke des gesamten Aufzeichnungsmediums ab, welches bevorzugt maximal etwa 2 mm dick sein sollte.

10 Bevorzugt weist die Deckschicht eine Dicke von 10 μm bis 1 mm auf.

Die erfindungsgemässen Aufzeichnungsmedien können auch zusätzliche Schichten aufweisen, wie zum Beispiel Interferenzschichten oder Barrierenschichten. Es ist auch möglich, Aufzeichnungsmedien mit mehreren (zum Beispiel zwei bis zehn) Aufzeichnungsschichten aufzubauen. Der Aufbau und die Verwendung solcher

15 Materialien sind dem Fachmann bekannt. Bevorzugt sind gegebenenfalls Interferenzschichten, welche zwischen der Aufzeichnungsschicht und der reflektierenden Schicht und/oder zwischen der Aufzeichnungsschicht und dem Substrat angeordnet sind und aus einem dielektrischen Material bestehen, zum Beispiel wie in EP 0 353 393 beschrieben aus TiO_2 , Si_3N_4 , ZnS oder Silikonharzen.

20 Die erfindungsgemässen Aufzeichnungsmedien können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, wobei je nach verwendeten Materialien und deren Funktionsweise unterschiedliche Beschichtungsmethoden angewandt werden können.

Geeignete Beschichtungsverfahren sind zum Beispiel Tauchen, Giessen, Streichen, Rakeln und Schleudergiessen, sowie Aufdampfverfahren, die im Hochvakuum

25 durchgeführt werden. Bei der Anwendung von zum Beispiel Giessverfahren werden im allgemeinen Lösungen in organischen Lösungsmitteln verwendet. Bei der Verwendung von Lösungsmitteln ist darauf zu achten, dass die verwendeten Träger gegen diese Lösungsmittel unempfindlich sind. Geeignete Beschichtungsverfahren und Lösungsmittel sind zum Beispiel in EP 0 401 791 beschrieben.

Die Aufzeichnungsschicht wird bevorzugt durch Aufschleudern einer Farbstofflösung aufgebracht, wobei als Lösungsmittel insbesondere Alkohole, wie zum Beispiel 2-Methoxyethanol, 2-Methoxypropanol, Isopropanol oder n-Butanol, Hydroxyketone, wie zum Beispiel Diacetonalkohol oder 3-Hydroxy-3-methyl-2-butanon, Hydroxyester, wie zum Beispiel Milchsäuremethylester oder Isobuttersäuremethylester, oder bevorzugt fluoridierte Alkohole, wie zum Beispiel 2,2,2-Trifluorethanol oder 2,2,3,3-Tetrafluor-1-propanol, und Gemische davon, sich bewährt haben. Weitere geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise in EP 0 483 387 offenbart.

Das Aufbringen der metallischen Reflektorschicht erfolgt bevorzugt durch Zerstäuben ("sputtern") oder Aufdampfen im Vakuum. Diese Techniken sind bekannt und in Fachbüchern beschrieben (z.B. J.L. Vossen und W. Kern, "Thin Film Processes", Academic Press, 1978). Man kann vorteilhaft kontinuierlich arbeiten und erreicht eine gute Reflektivität sowie eine hohe Haftfähigkeit der metallischen Reflektorschicht.

Die Aufzeichnung erfolgt nach bekannten Verfahren durch Einschreiben von Pits (Marken) fester oder meist variabler Länge mittels eines modulierten, fokussierten und mit konstanter oder variabler Geschwindigkeit auf der Fläche der Aufzeichnungsschicht geführten Laserstrahls. Das Auslesen der Information erfolgt nach an sich bekannten Methoden durch Registrierung der Veränderung der Reflexion unter Verwendung von Laserstrahlung, zum Beispiel wie in "CD-Player und R-DAT Recorder" (Claus Bjaesch-Wiepeke, Vogel Buchverlag, Würzburg 1992) beschrieben. Die Anforderungen sind dem Fachmann bekannt.

Das erfindungsgemäße Informationen enthaltende Medium stellt insbesondere ein optisches Informationsmaterial vom WORM-Typ dar. Es kann zum Beispiel analog zur CD-R (compact disc - recordable) oder DVD-R (digital video disc - recordable) in Rechnern verwendet werden, sowie auch als Speichermaterial für Ausweis- und Sicherheitskarten oder für die Herstellung von diffraktiven optischen Elementen, beispielsweise Hologrammen.

Es gibt aber alternativ auch Aufzeichnungsmedien, welche sich von CD-R oder DVD-R stark unterscheiden, und worin Aufzeichnung und Wiedergabe nicht durch das

Substrat, sondern durch die Deckschicht erfolgen („in-groove recording“). Somit sind die respektiven Rollen der Deckschicht und des Substrats, insbesondere die Geometrie und die optischen Eigenschaften, im Vergleich zum zuvor beschriebenen Aufbau vertauscht. Entsprechende Konzepte sind in Proceedings SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. 1999,

- 5 3864 für digitale Videoaufnahmen in Verbund mit einer blauen GaN Laserdiode mehrfach beschrieben. Bei solchen, für hohe Speicherdichte besonders gut geeignete Aufzeichnungsmedien mit entsprechend kleinen Marken ("pits") ist eine präzise Fokussierung wichtig, so dass der im wesentlichen analoge Herstellungsprozess wesentlich heikler ist.

- 10 Die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel (I) kommen aber auch diesen erhöhten Anforderungen beim inversen Schichtaufbau überraschend gut entgegen. Bevorzugt ist daher ein inverser Schichtaufbau, mit der Schichtabfolge Substrat, Reflektorschicht, Aufzeichnungsschicht und Deckschicht. Die Aufzeichnungsschicht befindet sich also zwischen der Reflektorschicht und der Deckschicht. Eine etwa 50 bis
15 400 μm dünne Deckschicht ist besonders zweckmässig (typischerweise 100 μm bei einer numerischen Apertur von 0.85).

Aufzeichnungs- und Reflektorschichten haben beim inversen Schichtaufbau prinzipiell die gleiche Funktion, wie zuvor angegeben. So wie auch die Rillengeometrie, weisen sie daher üblicherweise Dimensionen innerhalb der zuvor angegebenen Bereichen auf.

- 20 Der inverse Schichtaufbau stellt aber wesentlich höhere Ansprüche, welchen die erfindungsgemäss verwendeten Verbindungen erstaunlich gut genügen. Besonders hohe Ansprüche stellen sich beispielsweise beim Aufbringen der Aufzeichnungsschicht auf die metallische Reflektorschicht sowie insbesondere beim Aufbringen einer Deckschicht auf die Aufzeichnungsschicht, welche letztere ausreichend vor Reibung,
25 Photooxydation, Fingerabdrücke, Feuchtigkeit und anderen Umwelteinflüssen schützen soll und zweckmässig eine Dicke im Bereich von 0,01 bis 0,5 mm, vorzugsweise im Bereich von 0,05 bis 0,2 mm, besonders bevorzugt im Bereich von 0,08 bis 0,13 mm aufweist.

Die Deckschicht besteht bevorzugt aus einem Material, dass eine Transmission von

80% oder höher bei der Einschreib- oder Auslesewellenlänge des Lasers zeigt. Als Material für die Deckschicht eignen sich beispielsweise die zuvor angegebenen Materialien, insbesondere aber Polycarbonat (wie Pure Ace® oder Panlite®, Teijin Ltd), Cellulosetriacetat (wie Fujitac®, Fuji Photo Film) oder Polyethylenterephthalat (wie Lumirror®, Toray Industry), wobei Polycarbonat besonders bevorzugt ist. Besonders für
5 direkt aufgetragene Deckschichten sind strahlungsgehärtete Beschichtungen, wie bereits vorgängig beschrieben, zweckmässig.

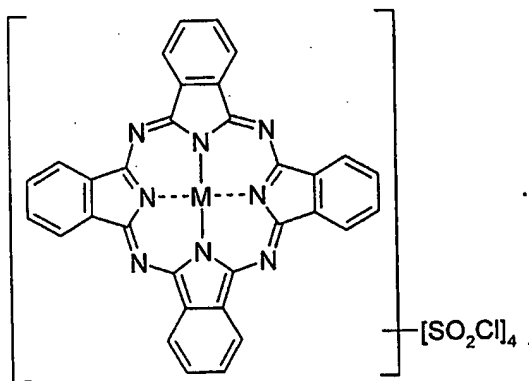
Die Deckschicht kann durch einen geeigneten Haftvermittler direkt auf die feste Aufzeichnungsschicht aufgebracht werden. In einer anderen Ausführungsform wird auf
10 die feste Aufzeichnungsschicht eine zusätzliche, dünne Trennschicht aus einem metallischen, vernetzten metallorganischen oder bevorzugt dielektrischen anorganischen Stoff aufgebracht, zum Beispiel in einer Dicke von 0,001 bis 10 µm, bevorzugt von 0,005 bis 1 µm, besonders bevorzugt von 0,01 bis 0,1 µm, beispielsweise von 0,05 bis 0,08 µm für dielektrische und von 0,01 bis 0,03 µm für
15 metallische Trennschichten. Trennschichten sowie entsprechende Verfahren sind in WO 02/082438 offenbart, worauf hier ausdrücklich verwiesen sei. Falls erwünscht, können solche Beschichtungen zum Beispiel in gleicher Dicke auch zwischen dem Trägermaterial und der metallischen Reflektorschicht oder zwischen der metallischen Reflektorschicht und der optischen Aufzeichnungsschicht angebracht werden. Dies
20 kann in gewissen Fällen Vorteile bringen, zum Beispiel bei Verwendung eines Silber-Reflektors in Kombination mit schwefelhaltigen Additiven in der Aufzeichnungsschicht.

Einige erfindungsgemäss verwendeten Verbindungen sind bekannt, vor allem aus J. Org. Chem. 67/16, 5753-5772 [2002].

Analog zu den bekannten Verbindungen können aber auch neue Verbindungen
25 hergestellt werden, welche erfindungsgemäss in optischen Aufzeichnungsmitteln verwendet werden können.

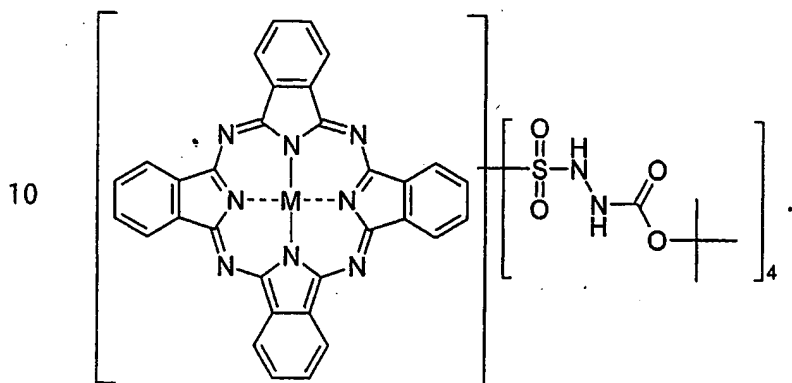
Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne deren Umfang einzuschränken (wo nicht anders angegeben, handelt es sich bei "%" immer um Gewichts-%):

- Beispiel 1: In einem 1,5 l Glasgefäss, versehen mit Ankerrührer, Thermometer, Rückflusskühler, Tropftrichter, Stickstoffüberleitung und Gaswäscher werden 140 g Kupferphthalocyanin und 580 ml Chlorsulfonsäure vorgelegt. Es tritt eine exotherme Reaktion ein und die Innentemperatur steigt auf 65°C. Die braune Lösung wird auf 140°C Innentemperatur erwärmt und 3 Std. bei dieser Temperatur gerührt.
- 5 Anschliessend wird auf 85°C Innentemperatur abgekühlt und 175 ml Thionylchlorid innerhalb von 15 Min. zugetropft. Danach wird die Temperatur noch 3 Std. bei 80 bis 85°C gehalten und dann auf 23°C abgekühlt. Das Reaktionsgemisch wird unter starkem Rühren langsam einem in einem mit Ankerrührer, Thermometer,
- 10 Rückflusskühler und Gaswäscher versehenen 10 l Ausrührgefäss vorgelegten Gemisch von 4 l Wasser und 4 kg Eis zugetropft. Es tritt eine starke Gasentwicklung ein und die Temperatur der blauen Suspension steigt auf 20°C. Nach beendeter Zugabe wird die Suspension filtriert, 3x mit je 2 l Wasser gewaschen und während 15 Min. gut trocken gesaugt. Man erhält Chlorsulfamoyl-substituiertes Kupfer-phthalocyanin der folgenden
- 15 Struktur, welches sofort weiterverarbeitet wird:



- Beispiel 2: In einem 6 l Glasgefäss, versehen mit Ankerrührer, Thermometer, Rückflusskühler, Tropftrichter und Stickstoffüberleitung wird das feuchte sulfochlorierte Kupferphthalocyanin gemäss Beispiel 1 in 3 l Tetrahydrofuran (THF) vorgelegt. Es werden
- 20 385 g tert.-Butylcarbazat, gelöst in 1 l THF, zulaufen gelassen und die resultierende Lösung 1 Std. bei 23°C gerührt. Das Lösungsmittel wird bei 40°C abdestilliert und der blaue, pastöse Rückstand wird in 2 l Dichlormethan gelöst und unter Rühren auf 14 l Hexan getropft. Die Suspension wird filtriert, der Rückstand 2x mit je 500 ml Hexan

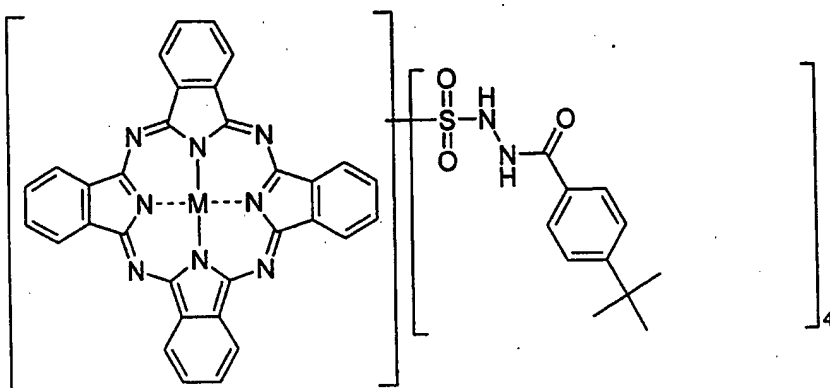
gewaschen und 18 Std. bei 60°C / $2,5 \cdot 10^3$ Pa getrocknet. Das Rohprodukt wird in 5 l Ethylacetat gelöst und unlösliche Anteile durch Filtration abgetrennt. Das Filtrat wird auf 1,2 l Volumen eingedampft und mittels Chromatographie an 1,8 kg Kieselgel mit Ethylacetat als Laufmittel gereinigt. Die Reifractionen werden vereinigt und
 5 eingedampft. Der Rückstand wird in 500 ml Dichlormethan gelöst und unter Rühren auf 6,5 l Hexan getropft. Der Niederschlag wird abfiltriert, der Rückstand 2x mit je 500 ml Hexan gewaschen und 18 Std. bei 60°C / $2,5 \cdot 10^3$ Pa getrocknet. Man erhält 153,7 g 4-tert.-butylcarbazonosulfamoyl-substituiertes Kupfer-phthalocyanin der folgenden Struktur:



UV/VIS (NMP): $\lambda_{\text{max}} = 673 \text{ nm}$, $\epsilon = 153\,800 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$;

TGA: Wendepunkt der Zersetzung = 173°C .

Beispiel 3: 14,55 g Chlorsulfamoyl-substituiertes Kupferphthalocyanin gemäss Beispiel 1 werden in 750 ml Dichlormethan suspendiert. Unter Rühren werden 24,57 g 4-tert.-
 15 Butyl-benzhydrazid eingetragen. Nach 15 Std. Rühren bei 23°C wird filtriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird mittels Säulenchromatographie an 1,2 kg Kieselgel mit Ethylacetat als Laufmittel gereinigt. Man erhält 12,37 g 4-tert.-butyl-benzhydrazido-sulfamoyl-substituiertem Kupfer-phthalocyanin der folgenden Struktur als blaues Pulver:

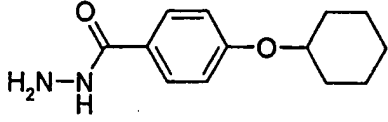
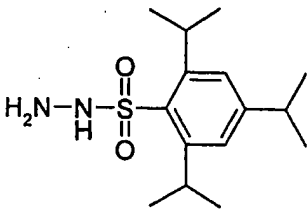
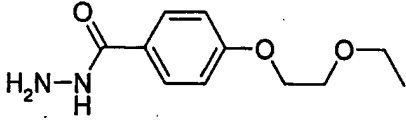
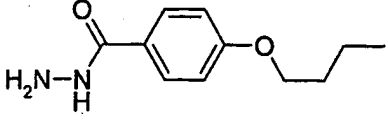


UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 673 \text{ nm}$, $\epsilon = 139\,800 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$;

TGA: Wendepunkt der Zersetzung = 253°C .

- Beispiele 4 – 11: Analog zu Beispiel 2 werden aus verschiedenen entweder käufliche oder analog zu bekannten Literaturvorschriften hergestellten Hydrazinen die in folgender Tabelle aufgelistete Verbindungen hergestellt. DSC-Werte beziehen sich auf Differentialkalorimetrie, gemessen von 30 bis 500°C mit Aufheizrate $10^\circ\text{C}/\text{Min}$, wobei der Beginn der Zersetzung und die maximale Zersetzungsgeschwindigkeit der ersten Zersetzungsstufe („1. Spitze“) angegeben sind:

Beispiel	Hydrazin-Edukt	Ausbeute [% d.Th.]	DSC [$^\circ\text{C}$]		λ_{max} [nm]
			Beginn	1. Spitze	
4		65,2	230	275	676 (NMP)
5		11,0	170	221	673 (CH_2Cl_2)
6		3,9	225	265	675 (NMP)
7		38,8	220	262	674 (CH_2Cl_2)

8		49,9	220	264	674 (CH ₂ Cl ₂)
9		50,5	—	—	671 (CH ₂ Cl ₂)
10		95,3	—	—	676 (NMP)
11		30,0	200	248	673 (CH ₂ Cl ₂)

Vergleichsweise werden bei Orasol® Blau GN folgende DSC-Werte erhalten:
Beginn 285°C, erste Spitze 312 °C.

Beispiel 12: 3 g der Verbindung gemäss Beispiel 3 werden in 97 g Diacetonalkohol gelöst und über einen 0,2 µm Teflonfilter filtriert. Die Farbstofflösung wird dann bei 200 U/min auf eine 0,6 mm dicke, plane Polycarbonatplatte (Durchmesser 120 mm) aufgetragen und bei 2500 U/min schleuderbeschichtet, wobei eine gleichmässige Feststoffschicht entsteht. Nach dem Trocknen hat die Feststoffschicht eine Absorption von 0,19 bei 350 nm. Mittels eines optischen Messsystems (ETA-RT™, STEAG ETA-Optik) werden die Schichtdicke und der Brechungsindex ermittelt. Bei 405 nm weist die Farbstoffschicht eine Schichtdicke von 44 nm, ein Brechungsindex n von 1,75 und ein Extinktionskoeffizient k von 0,067 auf. Fig. 1 zeigt den Brechungsindex n, Fig. 2 den Extinktionskoeffizient k, jeweils als Funktion der Wellenlänge.

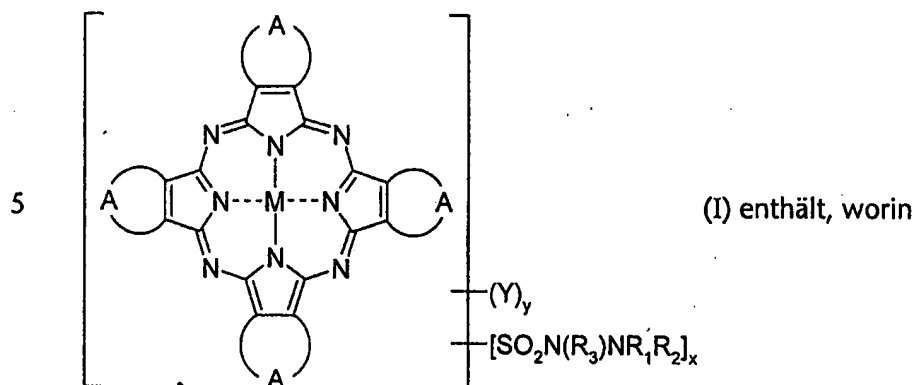
Beispiel 13: Auf eine 0,6 mm dicke, gerillte Polycarbonatscheibe (Durchmesser 120 mm, Rillenabstand 1,0 µm, Rillentiefe 51 nm, Rillenbreite 330 nm) wird in einer Vakuumbeschichtungsapparatur (Twister™, Balzers Unaxis) eine 40 nm dicke

- Reflexionsschicht aus Silber aufgebracht. 3 Gew.-% der Verbindung gemäss Beispiel 3 werden in Diacetonalkohol gelöst und über einen 0,2 µm Teflonfilter filtriert. Die Farbstofflösung wird anschliessend nach dem Schleuderbeschichtungsverfahren bei 250 bis 2000 U/min über den Reflektionsschicht aufgetragen, wobei der Überschuss der Lösung abgeschleudert wird und eine gleichmässige Feststoffschicht entsteht. Nach dem Trocknen (1 Stunde, 25°C) hat die Feststoffschicht eine Absorption von 0,28 bei 680 nm. Danach wird ein UV-vernetzbares Photopolymer (SD-347™, DIC) in einer Dicke von etwa 10 µm mittels Aufschleudern aufgetragen und mit UV-Licht vernetzt. Bei 405 nm weist die Aufzeichnungsschicht eine Reflektivität von 32% auf.
- 10 Mit einer GaN Laserdiode (Nichia) der Wellenlänge 404 nm wird mit einer Leistung von 6 mW und einer linearen Geschwindigkeit von 5 m/s in die aktive Schicht geschrieben. Dieser Vorgang bewirkt an den beschrifteten Stellen eine Reflexionsänderung von 32% auf 14%.

- Beispiele 14–21: Analog zu Beispiel 13 werden die Verbindungen gemäss den
- 15 Beispielen 4 bis 11 verwendet.

Patentansprüche:

1. Optisches Aufzeichnungsmedium, enthaltend ein Substrat, eine Aufzeichnungsschicht und gegebenenfalls eine oder mehrere reflektierende Schichten, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufzeichnungsschicht eine Verbindung der Formel



M für 2 Wasserstoffatome oder ein 2- bis 4-wertiges Metall steht, welches gegebenenfalls an 1 oder 2 zusätzliche Liganden koordiniert oder gebunden sein kann;

jedes A unabhängig von den anderen für einen ungesättigten zweiwertigen Rest steht, welches unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Y und/oder $\text{SO}_2\text{N}(\text{R}_3)\text{NR}_1\text{R}_2$ substituiert sein kann und zusammen mit den zwei C-Atomen des ankondensierten Porphyrzinteils ein aromatisches homo- oder N-heterozyklisches Ringsystem ergibt;

10

jedes Y unabhängig von allen anderen Halogen, R_4 , OH , OR_4 , SR_4 , NO_2 , NR_4R_5 , O-CO-R_4 , $\text{NR}_4\text{-CO-R}_5$, CN , COOR_4 , CONHR_4 , CONR_4R_5 , CO-R_4 , SO_2R_4 , SO_2NH_2 , SO_2NHR_4 , $\text{SO}_2\text{NR}_4\text{R}_5$, $\text{P(=O)R}_4\text{R}_5$, $\text{PO(R}_4\text{)OR}_5$, $\text{PO(OR}_4\text{)OR}_5$, unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R_6 substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{Alkyl}$, $\text{C}_3\text{-C}_{12}\text{Cycloalkyl}$, $\text{C}_2\text{-C}_{12}\text{Alkenyl}$ oder $\text{C}_3\text{-C}_{12}\text{Cycloalkenyl}$, oder unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R_7 substituiertes $\text{C}_6\text{-C}_{14}\text{Aryl}$, $\text{C}_4\text{-C}_{12}\text{Heteroaryl}$, $\text{C}_7\text{-C}_{18}\text{Aralkyl}$ oder $\text{C}_5\text{-C}_{16}\text{Heteroaralkyl}$ bedeutet;

15

20

R_1 Wasserstoff, COOR_4 , CONHR_4 , CONR_4R_5 , CO-R_4 , SO_2R_4 , $\text{P(=O)R}_4\text{R}_5$, $\text{PO(R}_4\text{)OR}_5$,

5 PO(OR₄)OR₅, unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R₆ substituiertes C₁-C₁₂Alkyl, C₃-C₁₂Cycloalkyl, C₂-C₁₂Alkenyl oder C₃-C₁₂Cycloalkenyl, oder unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R₇ substituiertes C₆-C₁₄Aryl, C₄-C₁₂Heteroaryl, C₇-C₁₈Aralkyl oder C₅-C₁₆Heteroaralkyl bedeutet;

R₂ und R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff oder R₈;

10 R₄, R₅ und R₆ unabhängig voneinander unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R₆ substituiertes C₁-C₁₂Alkyl, C₃-C₁₂Cycloalkyl, C₂-C₁₂Alkenyl oder C₃-C₁₂Cycloalkenyl, oder unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R₇ substituiertes C₆-C₁₄Aryl, C₄-C₁₂Heteroaryl, C₇-C₁₈Aralkyl oder C₅-C₁₆Heteroaralkyl sind;

15 R₈ für Halogen, Hydroxy, O-R₉, O-CO-R₉, S-R₉, CO-R₉, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, COO-R₉, CONH-R₉, CONR₉R₁₀, SO₂R₉ oder SO₃R₉ steht;

20 R₇ für Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, R₁₁, C(R₁₂)=CR₁₃R₁₄, O-CO-R₁₅, Formyl, NR₁₅R₁₆, CONH₂, CONHR₁₅, CONR₁₅R₁₆, SO₂R₁₅, SO₂NH₂, SO₂NHR₁₅, SO₂NR₁₅R₁₆, COOH, COOR₁₅, OCOOR₁₅, NHCOR₁₅, NR₁₅COR₁₇, NHCOOR₁₅, NR₁₅COOR₁₇, POR₁₅OR₁₇, P(=O)R₁₅R₁₇ oder unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R₆ substituiertes C₁-C₁₂Alkyl, C₃-C₁₂Cycloalkyl, C₁-C₁₂Alkenyl, C₃-C₁₂Cycloalkenyl, C₁-C₁₂Alkylthio, C₃-C₁₂Cycloalkylthio, C₁-C₁₂Alkenylthio, C₃-C₁₂Cycloalkenylthio, C₁-C₁₂Alkoxy, C₃-C₁₂Cycloalkoxy, C₁-C₁₂Alkenyloxy oder C₃-C₁₂Cycloalkenyloxy steht;

25 R₉ und R₁₀ unabhängig voneinander für C₁-C₁₂Alkyl, C₃-C₁₂Cycloalkyl, C₂-C₁₂Alkenyl, C₃-C₁₂Cycloalkenyl, C₆-C₁₄Aryl, C₄-C₁₂Heteroaryl, C₇-C₁₈Aralkyl oder C₅-C₁₆Heteroaralkyl stehen; oder

R₉ und R₁₀ zusammen mit dem gemeinsam N für unsubstituiertes oder mit C₁-C₄Alkyl

einfach bis vierfach substituiertes Pyrrolidin, Piperidin, Piperazin oder Morpholin stehen;

5. R_{11} für unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R_{18} substituiertes C_6-C_{14} Aryl, C_4-C_{12} Heteroaryl, C_7-C_{18} Aralkyl oder C_5-C_{16} Heteroaralkyl steht;
10. R_{12} für Wasserstoff, Cyano, Halogen, Nitro, unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten Halogen, Hydroxy, C_1-C_{12} Alkoxy oder C_3-C_{12} Cycloalkoxy substituiertes C_1-C_{12} Alkyl, C_3-C_{12} Cycloalkyl, C_2-C_{12} Alkenyl oder C_3-C_{12} Cycloalkenyl, oder für unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R_6 und/oder Nitro substituiertes C_6-C_{14} Aryl, C_4-C_{12} Heteroaryl, C_7-C_{18} Aralkyl oder C_5-C_{16} Heteroaralkyl steht;
- R_{13} und R_{14} unabhängig voneinander für $NR_{15}R_{16}$, CN, $CONH_2$, $CONHR_{15}$, $CONR_{15}R_{16}$ oder $COOR_{16}$ stehen;
15. R_{15} , R_{16} und R_{17} unabhängig voneinander für R_{11} oder unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten Halogen, Hydroxy, C_1-C_{12} Alkoxy oder C_3-C_{12} Cycloalkoxy substituiertes C_1-C_{12} Alkyl, C_3-C_{12} Cycloalkyl, C_2-C_{12} Alkenyl oder C_3-C_{12} Cycloalkenyl stehen; oder
20. R_{15} und R_{16} zusammen mit dem gemeinsam N für unsubstituiertes oder mit C_1-C_4 Alkyl einfach bis vierfach substituiertes Pyrrolidin, Piperidin, Piperazin oder Morpholin; oder unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R_{18} substituiertes Carbazol, Phenoxazin oder Phenothiazin;
25. R_{18} für Nitro, SO_2NHR_9 , $SO_2NR_9R_{10}$ oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R_6 substituiertes C_1-C_{12} Alkyl, C_3-C_{12} Cycloalkyl, C_1-C_{12} Alkylthio, C_3-C_{12} Cycloalkylthio, C_1-C_{12} Alkoxy oder C_3-C_{12} Cycloalkoxy stehen; und

- x eine Zahl von 1 bis 8, bevorzugt von 2 bis 4, sowie y eine Zahl von 0 bis 15 sind, wobei die Summe $x + y$ eine Zahl von 1 bis 16 ist;

wobei von 2 bis 10 identische oder unterschiedliche Radikale der Formel (I) durch eine oder mehrere zusätzliche Bindungen zwischen zwei oder mehr identischen oder unterschiedlichen R_1 , R_2 , R_3 oder Y aneinander gebunden sein können, so dass Dimere, Trimere oder Oligomere mit von 4 bis 10 Phthalocyanineinheiten gebildet werden.

2. Optisches Aufzeichnungsmedium gemäss Anspruch 1, worin in Formel (I)

- A 1,4-Butadienylen;
- 10 • M 2 Wasserstoffatome, Mg, Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Mo, Pd, Sn, Hf, Pt oder Pb, je nach Wertigkeit gegebenenfalls an 1 oder 2 zusätzliche Liganden koordiniert oder gebunden;
- Y Wasserstoff, Brom, Jod, OR_4 , NO_2 , CN, unsubstituiertes C_1 - C_{12} Alkyl, C_3 - C_{12} Cycloalkyl oder C_2 - C_{12} Alkenyl, oder unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R_7 , substituier-
15 tes C_6 - C_{10} Aryl oder C_7 - C_{12} Aralkyl;
- R_1 $COOR_4$, $CONHR_4$, $CONR_4R_5$, $CO-R_4$, SO_2R_4 , oder unsubstituiertes oder mit R_7 substituier-
tes C_6 - C_{10} Aryl, C_4 - C_8 Heteroaryl oder C_7 - C_{12} Aralkyl;
- R_2 und R_3 unabhängig voneinander Wasserstoff oder R_8 ;
- 20 • R_4 , R_5 und R_8 unabhängig voneinander unsubstituiertes oder mit R_6 substituiertes C_3 - C_8 Alkyl, C_3 - C_8 Cycloalkyl, C_3 - C_8 Alkenyl oder unsubstituiertes oder mit R_7 substituiertes C_6 - C_{10} Aryl oder C_7 - C_{12} Aralkyl;
- R_6 Halogen, Hydroxy, $O-R_9$, $O-CO-R_9$, $CO-R_9$, Cyano oder SO_2R_9 ;
- R_7 Halogen, Nitro, Cyano, $O-CO-R_{15}$, $NR_{15}R_{16}$, $CONHR_{15}$, $CONR_{15}R_{16}$, SO_2R_{15} , SO_2NH_{15} ,
25 SO_2NHR_{15} , $SO_2NR_{15}R_{16}$, $COOH$, $COOR_{15}$, $NHCOR_{15}$, $NR_{15}COR_{17}$ oder

unsubstituiertes oder substituiertes C_1 - C_{12} Alkyl, C_3 - C_{12} Cycloalkyl, C_1 - C_{12} Alkoxy oder C_3 - C_{12} Cycloalkoxy;

- R_9 und R_{10} unabhängig voneinander für C_1 - C_8 Alkyl, C_3 - C_6 Cycloalkyl, C_2 - C_8 Alkenyl, C_3 - C_6 Cycloalkenyl oder Phenyl;

- 5 • R_9 und R_{10} zusammen mit dem gemeinsam N für unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 Alkyl einfach bis vierfach substituiertes Pyrrolidin, Piperidin, Piperazin oder Morpholin;

- 10 • R_{15} , R_{16} und R_{17} unabhängig voneinander für unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten Halogen, Hydroxy oder C_1 - C_4 Alkoxy substituiertes C_1 - C_8 Alkyl, C_3 - C_6 Cycloalkyl, C_2 - C_8 Alkenyl oder C_3 - C_6 Cycloalkenyl, oder für unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten Halogen, Nitro, C_1 - C_8 Alkyl oder C_1 - C_4 Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl;

- 15 • R_{15} und R_{16} zusammen mit dem gemeinsam N für unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 Alkyl einfach bis vierfach substituiertes Pyrrolidin, Piperidin, Piperazin oder Morpholin; und/oder

- x eine Zahl von 1 bis 4, sowie y eine Zahl von 0 bis 4 sind,

- 20 • wobei von 2 bis 5 identische oder unterschiedliche Radikale der Formel (I) durch eine oder mehrere zusätzliche Bindungen zwischen zwei oder mehr identischen oder unterschiedlichen R_1 , R_2 , R_3 oder Y aneinander gebunden sein können, so dass Dimere, Trimere oder Oligomere mit von 4 oder 5 Phthalocyanineinheiten gebildet werden.

3. Optisches Aufzeichnungsmedium gemäss Anspruch 1 oder 2, worin in Formel (I)

- M gleich Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Sn(II) oder Pb(II), insbesondere Cu(II);

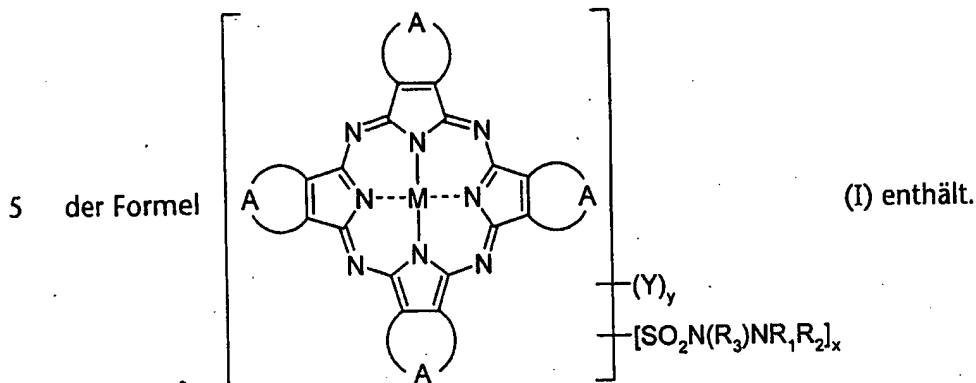
- 25 • Y Wasserstoff, Brom oder OR_n , ganz besonders bevorzugt Wasserstoff;

- R_1 COOR_4 , CONHR_4 , CONR_4R_9 , CO-R_4 , SO_2R_4 , oder unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl oder $\text{C}_7\text{-C}_{12}$ Aralkyl, ganz besonders bevorzugt CO-R_4 , SO_2R_4 , oder unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl oder $\text{C}_7\text{-C}_{12}$ Aralkyl;
 - R_2 und R_3 unabhängig voneinander Wasserstoff oder $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ Alkyl;
 - 5 • R_4 , R_5 und R_8 unabhängig voneinander unsubstituiertes oder mit R_6 substituiertes $\text{C}_3\text{-C}_8$ Alkyl, oder unsubstituiertes oder mit R_7 substituiertes Phenyl;
 - R_6 Halogen, Hydroxy, O-R_9 , O-CO-R_9 , CO-R_9 , Cyano oder SO_2R_9 ;
 - R_7 Halogen, Nitro, Cyano, O-CO-R_{15} , $\text{NR}_{15}R_{16}$ oder unsubstituiertes oder mit R_8 substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ Alkyl, $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ Cycloalkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ Alkoxy oder $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ Cycloalkoxy;
 - 10 • R_9 und R_{10} unabhängig voneinander für $\text{C}_1\text{-C}_4$ Alkyl oder Phenyl;
 - R_9 und R_{10} zusammen mit dem gemeinsam N für unsubstituiertes oder mit $\text{C}_1\text{-C}_4$ Alkyl einfach bis vierfach substituiertes Piperidin oder Morpholin;
 - R_{15} , R_{16} und R_{17} unabhängig voneinander für unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten Halogen, Hydroxy oder $\text{C}_1\text{-C}_4$ Alkoxy substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_4$ Alkyl; und/oder
 - 15 • R_{15} und R_{16} zusammen mit dem gemeinsam N für unsubstituiertes oder mit $\text{C}_1\text{-C}_4$ Alkyl einfach bis vierfach substituiertes, Piperidin oder Morpholin sind.
4. Optisches Aufzeichnungsmedium gemäss Anspruch 1, 2 oder 3, worin die Aufzeichnungsschicht von 1 bis 100 Gew.-%, bevorzugt von 20 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt von 50 bis 100 Gew.-% der Verbindung der Formel (I) oder eines Gemisches von Verbindungen der Formel (I) enthält.
- 20 5. Optisches Aufzeichnungsmedium gemäss Anspruch 1, 2, 3, 4 oder 5, worin Substrat, Aufzeichnungsschicht, Reflektorschicht und gegebenenfalls Deckschicht in dieser Reihenfolge angeordnet sind.

6. Optisches Aufzeichnungsmedium gemäss Anspruch 1, 2, 3, 4 oder 5, enthaltend zusätzlich eine Deckschicht, wobei Substrat, Reflektorschicht, Aufzeichnungsschicht und Deckschicht in dieser Reihenfolge angeordnet sind.
- 5 7. Optisches Aufzeichnungsmedium gemäss Anspruch 1, 2, 3 oder 4, worin die Aufzeichnungsschicht Marken verschiedener Länge aufweist, wovon die kürzesten fast kreisrund sind und die längsten eine Länge aufweisen, welche etwa der vierfachen Breite entspricht.
- 10 8. Verfahren zur Aufzeichnung oder Wiedergabe von Daten, dadurch gekennzeichnet, dass die Daten auf einem optischen Aufzeichnungsmedium gemäss Anspruch 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 bei einer Wellenlänge von 300 bis 500 nm aufgezeichnet oder wiedergegeben werden.
9. Verfahren gemäss Anspruch 8, worin die Aufzeichnung bei einer linearen Geschwindigkeit v von mindestens $4,8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ und einer Leistung P von höchstens $[v/0.1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}]^{1/2} \text{ mW}$ stattfindet.
- 15 10. Verwendung einer Verbindung der Formel (I) gemäss Anspruch 1, 2 oder 3 zur Herstellung eines optischen Aufzeichnungsmediums.

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein optisches Aufzeichnungsmedium, enthaltend ein Substrat, eine Aufzeichnungsschicht und gegebenenfalls eine oder mehrere reflektierende Schichten, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufzeichnungsschicht eine Verbindung



Für die genaue Bedeutung der weiteren Substituenten wird auf die Beschreibung hingewiesen.

Aufnahme und Wiedergabe erfolgen insbesondere bei einer Wellenlänge von 300 bis 500 nm, beispielsweise mit einem blauen Laser. Die Aufnahme und Wiedergabequalität ist ausgezeichnet und erlaubt hohe Speicherdichte auch bei hohen Geschwindigkeiten.

(Fig. 1)

Fig. 1

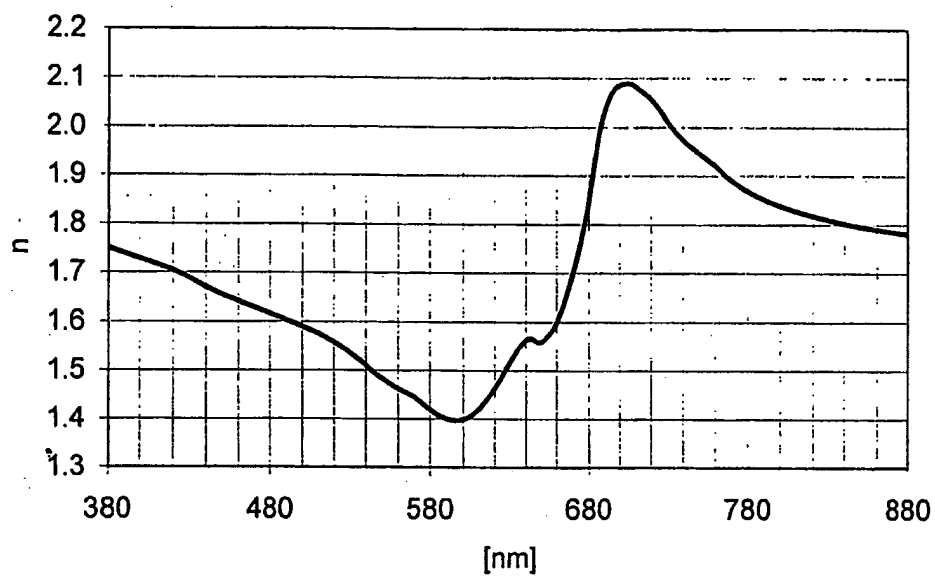


Fig. 2

